

4.7. SOFRE

4.7.1. INTRODUCCIÓ TEÒRICA

Com s'ha comentat a la introducció, la vulcanització amb sofre és la més comunament utilitzada. La seva introducció en la cadena pot realitzar-se en forma de sofre o mitjançant compostos donants de sofre. Per a la formació de reticulacions entre cadenes és àmpliament utilitzat el sofre mineral.

Durant la mescla el sofre es distribueix més o menys uniformement dins la matriu polimèrica. Tot i així, durant l'emmagatzemat de la formulació sense vulcanitzar apareixen a la superfície taques de sofre, l'anomenat *blooming*, problema que augmenta a major temps d'emmagatzematge. Aquesta capa fina de sofre a la superfície es deu a la migració del sofre de l'interior de la mescla cap a la superfície produïda per la diferent polaritat amb la matriu polimèrica o insolubilitat. Aquest fenomen afecta negativament a les propietats finals del vulcanitzat ¹.

Entre altres pot afectar a l'aspecte final, desulfurització, zones d'elevat risc d'scorch time i zones amb pèrdua d'adhesió ². Per tant, des de fa anys s'han buscat solucions més o menys vàlides a aquest problema que es troben en general protegides per patents.

Les solucions presentades pretenen pal·liar el problema mitjançant tres camins principals. La substitució del sofre per productes donants de sofre, el tractament amb productes químics i la millora de l'afinitat entre el sofre i la matriu polimèrica.

Dins del grup de solucions encaminades a la substitució trobem l'aportació de sofre de forma parcial com a polisulfurs per dificultar la difusió i millorar l'afinitat. Amb l'objectiu de millorar l'afinitat, trobem exemples on el producte resultant conté cadena hidrocarbonada i part aromàtica ³ o altres com els dimorfolinopolisulfurs ⁴. Els estudis realitzats de l'efecte dels polisulfurs en la vulcanització indiquen un comportament molt similar de tots ells ^{5,6}.

En els últims anys el problema de toxicitat d'alliberació de nitrosamines en accelerants tradicionals ha portat a l'ús d'un nou tipus d'accelerants com els ditiolats. Tot i no ser molt populars, eviten tant la formació de nitrosamines com el risc de blooming ⁷.

Una altra patent, i ja dins de les propostes on vol reduir-se la migració del sofre afegint additius amb actuació química, es troba el tractament del sofre amb $\text{Et}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$, que a la vegada que millora la resistència tèrmica, millora la resistència al blooming ⁸.

Dins d'aquest mateix grup, es troben altres possibilitats com la introducció de productes com el pentaclorotiofenol, que milloren el problema, a més de reduir el temps de masticació per la més fàcil dispersió. En aquest cas les propietats físiques no es veuen afectades, però porten associat un nou problema, la reducció de l'scorch time ⁹.

Finalment es presenten aquelles solucions que, sense modificar el sofre amb altres agents químics o canviant-lo per un donant, també volen resoldre el blooming. Donat que és un problema principalment d'afinitat entre productes, es presenta l'opció d'introduir productes que físicament els facin més afins recobrint el sofre. Fins al moment s'han introduït tensioactius a la formulació ¹⁰, o s'han creat estructures de core-shell tractant el sofre amb α -metilestirè i recobrint-lo amb oli de procés ¹¹. Una possibilitat més sofisticada és la microencapsulació del sofre amb resines epoxi. En aquest últim cas la millora és notable però sols es redueix el problema al 10-30% ¹².

Actualment, els principals proveïdors del sector com *Flexsis* subministren solucions basades en agents dispersants i recobriment amb olis.

4.7.2. PART EXPERIMENTAL

El problema de la migració del sofre s'ha intentat resoldre des de fa molt de temps, com ja s'ha comentat. Les últimes solucions fan més afins les components generant interfícies com el recobriment del sofre amb olis o l'addició de tensioactius.

En aquesta mateixa línia i aprofitant la tecnologia de polimerització per plasma fred sobre pólvores, es vol estudiar si és possible modificar l'activitat superficial del sofre per evitar la migració.

A l'igual que per a les pólvores de CBS (capítol anterior), es realitza un recobriment de les pólvores de sofre amb un film de polímer, en aquest cas polipirrol, mitjançant un reactor de plasma fred per a pólvores i utilitzant pirrol com a monòmer.

A les següents figures pot observar-se l'aspecte visual del sofre sense tractar (figura 4.7.2.a) i amb film de polipirrol superficial (figura 4.7.2.b).



Figura 4.7.2.a Sofre sense tractar.



Figura 4.7.2.b Sofre tractat amb polipirrol.

Com s'observa en les anteriors figures, el sofre sense tractar és de color groc i forma grumolls (figura 4.7.2.a). Després del tractament s'obté una pols fina de color marró clar (figura 4.7.2.b).

Al mesclar el sofre tractat amb polipirrol, tant en cautxú natural com en esqualè, s'observa una millor dispersió facilitant el mesclat. Aquesta millor afinitat amb la matriu polimèrica disminueix també la migració del sofre (blooming), tal i com s'ha observat a nivell industrial.

A l'igual que per als accelerants modificats per plasma, i tenint el compte l'efecte produït pel tractament sobre els accelerants, es vol estudiar la influència d'aquest tractament sobre el sofre en el mecanisme de vulcanització per a diferents sistemes d'acceleració, amb CBS i amb TMTD.

Amb aquesta finalitat, es realitzen parells de mescles on sols es canviarà el sofre per sofre modificat superficialment amb polipirrol (Sofre-PP)

4.7.2.1 INFLUÈNCIA SOBRE LA VULCANITZACIÓ AMB CBS

Per tal d'estudiar l'efecte produït per la modificació del sofre s'ha treballat amb la següent mescla (taula 4.7.2.1.a).

Producte	Quantitat / phr
Esqualè	100
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2
Sofre o sofre-PP	2
CBS	1.2

Taula 4.7.2.1.a Composició de la mescla.

En primer lloc, i tractant-se d'una modificació de l'activitat del sofre, es realitzarà un seguiment del sofre per HPLC al llarg de la vulcanització. Com s'observa a la figura 4.7.2.1.a, el consum de sofre es retarda al ser tractat, principalment en la velocitat de consum més que en el seu inici. S'observa també un augment de concentració del sofre entre els 15 i 23 minuts en ambdós casos. La causa no té cap mena de relació amb el procés de vulcanització, sinó en la influència de l'àrea total sobre el càlcul de la

concentració de sofre. Per tant, es considera l'augment com si la concentració de sofre es mantingués inalterada.

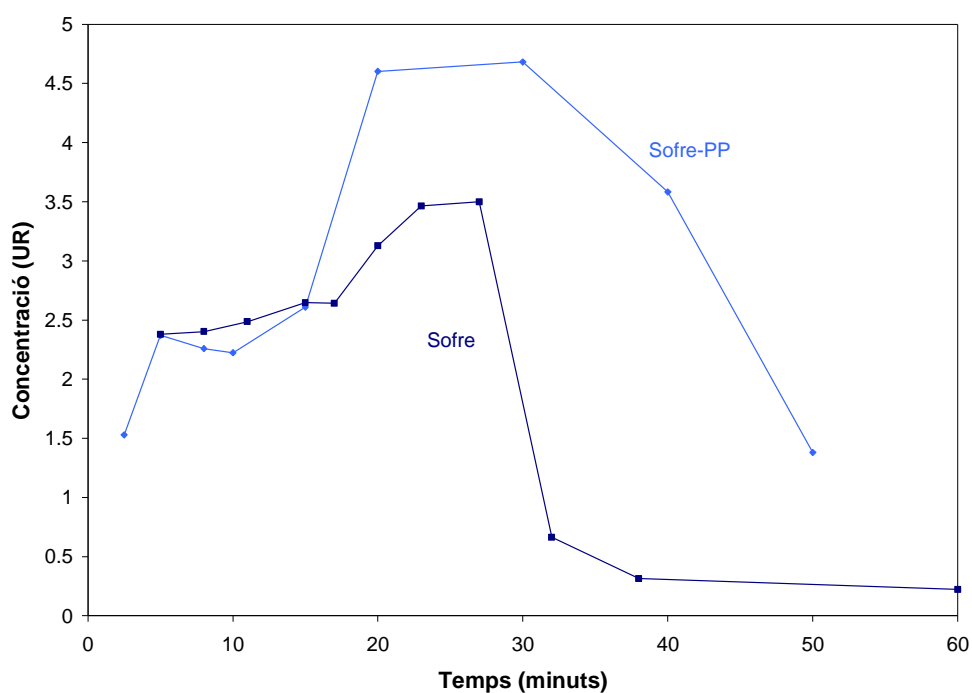


Figura 4.7.2.1.a Seguiment de sofre per HPLC en el temps en vulcanitzacions amb sofre tractat (Sofre-PP) i sense tractar.

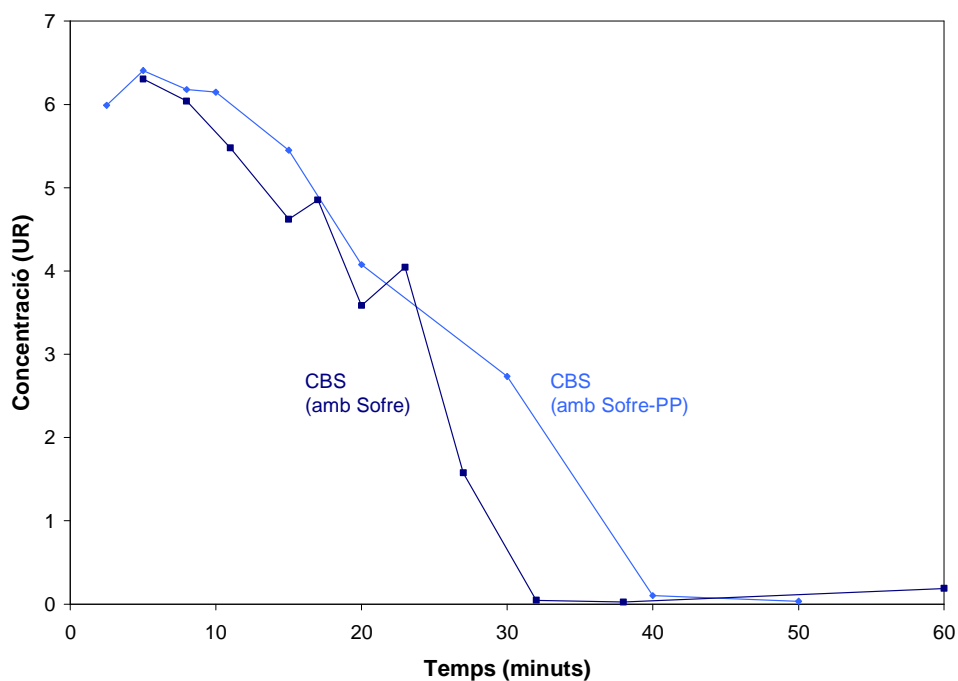


Figura 4.7.2.1.b Descomposició del CBS en el temps en vulcanitzacions amb sofre tractat (Sofre-PP) i sense tractar.

Analitzant pas per pas aquest procés, s'estudia la descomposició de l'accelerant. S'observa un lleuger alentiment de la velocitat de descomposició del CBS en la part final de descomposició (figura 4.7.2.1.b). En principi no es pot pensar en cap causa deguda al tractament pel sofre ja que en aquest primer estadi no s'espera cap interacció. Es deixarà doncs oberta aquesta discussió a l'espera de nous tractaments superficials del sofre que permetin comparar efectes, i trobar-ne les causes.

Al realitzar el seguiment a l'intermedi MBTS (figura 4.7.2.1.c) s'observa un retard en l'augment de MBTS, podent ser un reflex del retard produït en el CBS. Molt més important és l'augment de concentració de MBTS fins a doblar-ne gairebé la concentració quan s'utilitza sofre tractat. Superant aquest màxim, la concentració d'MBTS disminueix de forma habitual amb el temps.

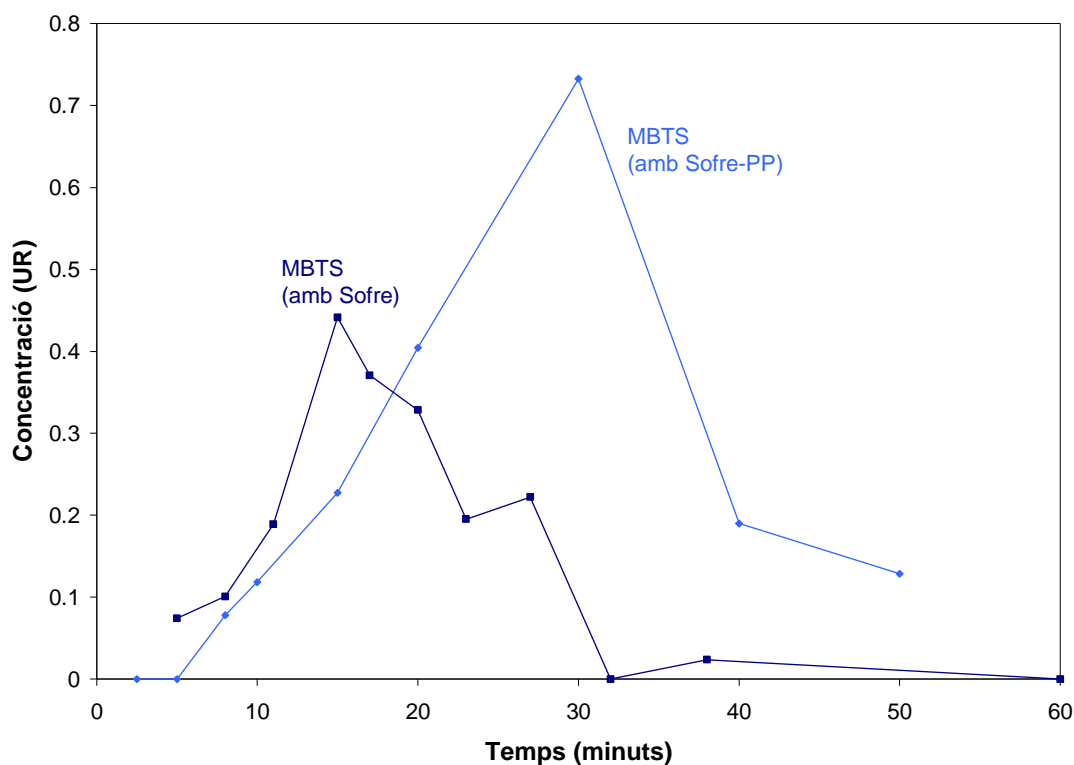


Figura 4.7.2.1.c Seguiment de l'MBTS en el temps en vulcanitzacions amb sofre tractat (Sofre-PP) i sense tractar.

De forma anàloga als efectes observats al utilitzar sílices ¹³ es proposa el següent mecanisme. Donat que el polímer de polipirrol recobreix el sofre, el sofre per tal d'entrar a la cadena haurà de difondre primer a través del polipirrol per tal d'interactuar amb l'MBTS i formar els agents sulfurants actius. Si el sofre no es troba

accessible al formar-se l'MBTS, l'MBTS s'acumularà en la mescla d'esqualè fins que el sofre s'alliberi de les microcàpsules generades amb el polipirrol. Comparant amb altres processos inhibidors d'aquest pas, l'acumulació d'MBTS en aquest cas no és tant important, i per tant el polipirrol en dificulta l'accés donant el sofre de forma progressiva i regida per la difusió.

Per acabar, i com a producte final de les vulcanitzacions amb CBS trobem l'MBT. Aquest compost es forma quan l'MBTSx finalitza l'aportació del sofre a la cadena. Es realitza el seu seguiment per confirmar el retard en la seva formació al alentir-se l'aportació del sofre a la cadena (figura 4.7.2.1.d). Efectivament s'observa un lleuger retard degut a la disminució del pendent en la formació de MBTS i a una posterior acumulació de MBTS deguda a que el polipirrol dificulta la formació d'agents sulfurants actius.

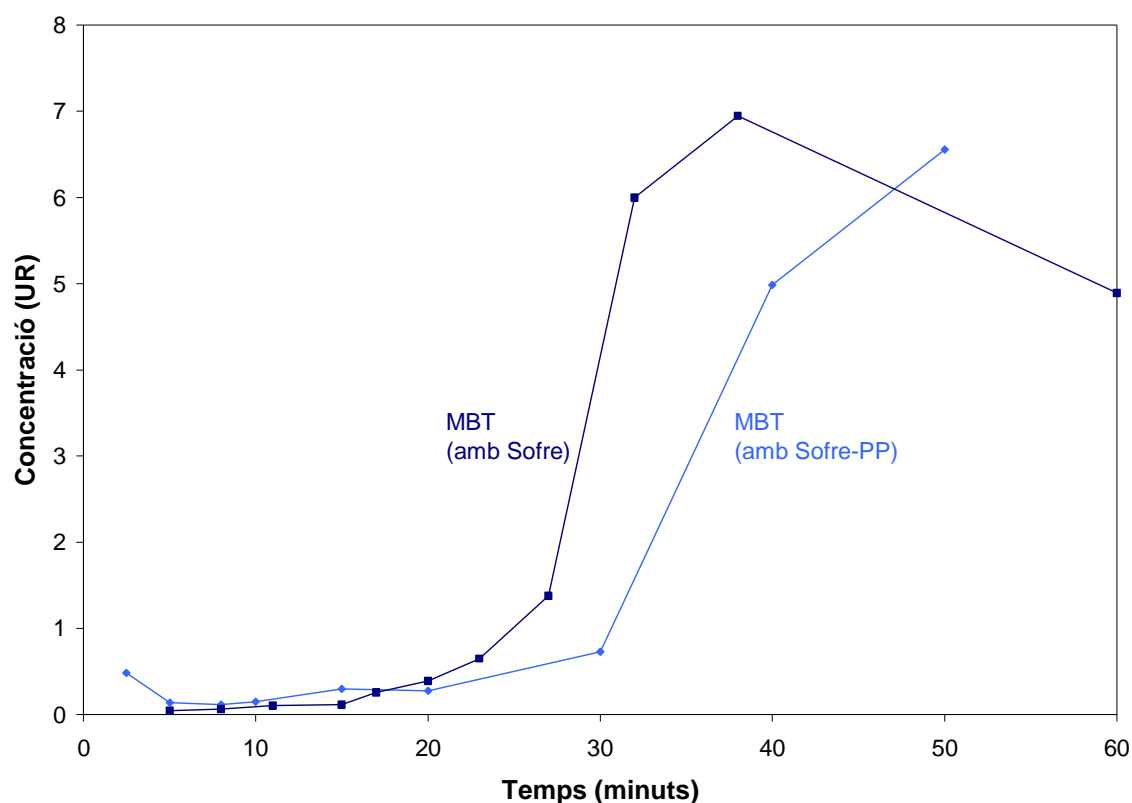


Figura 4.7.2.1.d Seguiment de l'MBT en el temps en vulcanitzacions amb sofre tractat (Sofre-PP) i sense tractar.

Aquest ha estat l'anàlisi sobre la vulcanització utilitzant el model de l'esqualè. Però quin és l'efecte observat sobre la corba reomètrica al utilitzar làtex natural?

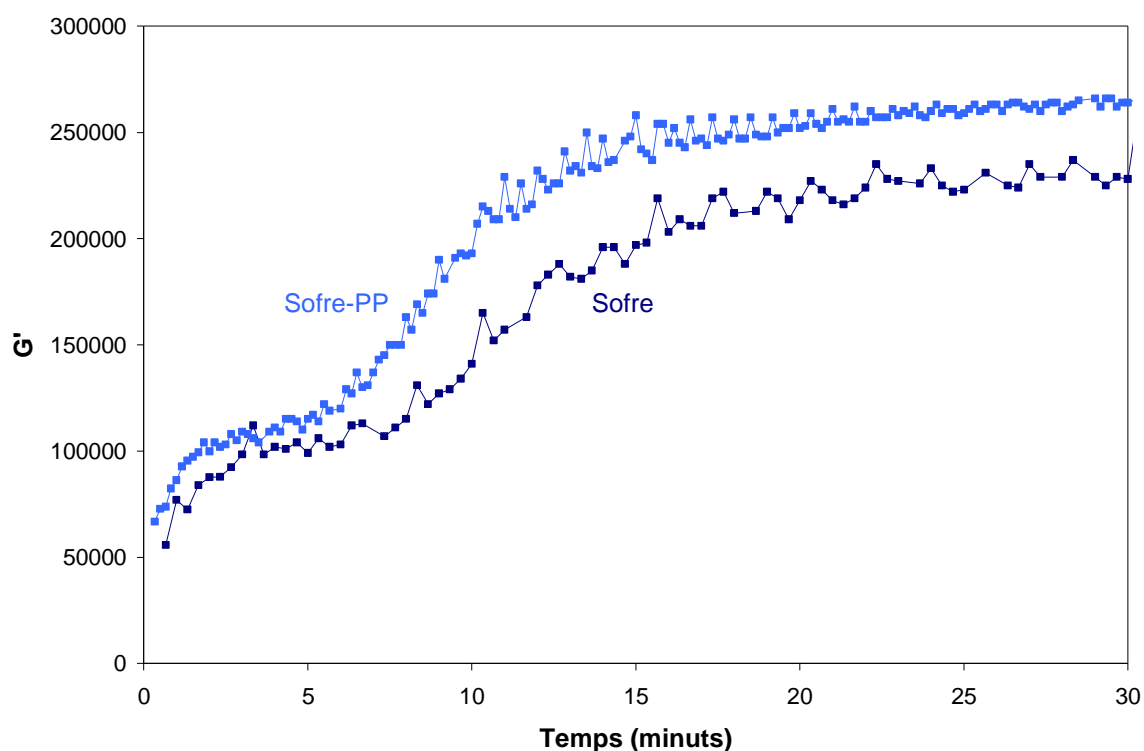


Figura 4.7.2.1.e Corbes reomètriques de formulacions amb sofre modificat amb polipirrol (Sofre-PP) i sense modificar.

Com es dedueix de la comparació realitzada a la figura 4.7.2.1.e, sembla que el tractament del sofre amb polipirrol no afecta el primer pas de la vulcanització, l'scorch time, mantenint-se al voltant dels 8 minuts.

Pel que respecta a la velocitat de reticulació, a l'utilitzar làtex natural no s'observa cap variació notable en les reometries realitzades.

Finalment, el grau de reticulació no es veu afectat substancialment pel tractament del sofre amb polipirrol, malgrat les corbes presentades no siguin superposables donada l'afectació de la repetibilitat de les mesures a l'evaporar-se l'aigua continguda en el làtex natural.

4.7.2.2. INFLUÈNCIA SOBRE LA VULCANITZACIÓ AMB TMTD

A l'igual que en el sistema d'acceleració anterior, s'estudiarà l'efecte produït per la modificació del sofre treballant amb la següent mescla (taula 4.7.2.2.a):

Producte	Quantitat / phr
Esqualè	100
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2
Sofre o sofre-PP	2
TMTD	0.6

Taula 4.7.2.2.a Composició de la mescla.

Com pot observar-se en la figura 4.7.2.2.a, la transformació del TMTD es dona de forma independent al sofre utilitzat.

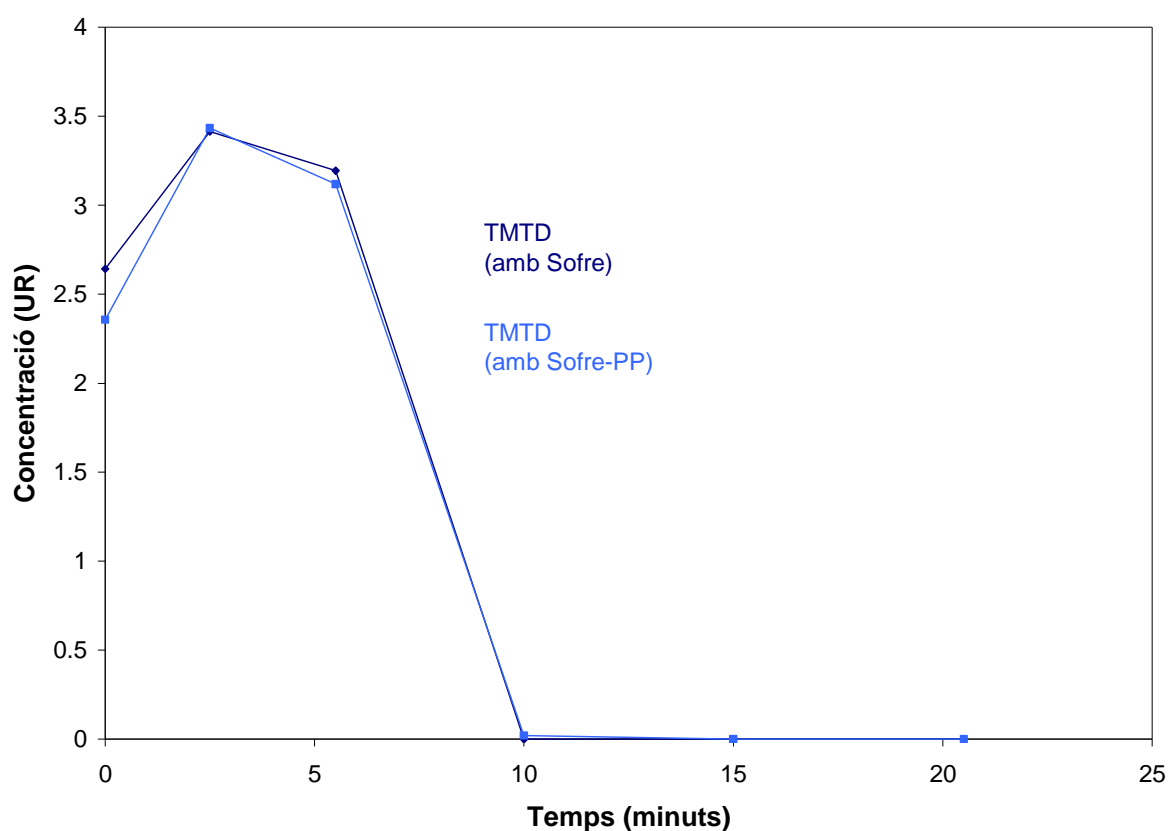


Figura 4.7.2.2.a Seguiment del TMTD en el temps per a mesclades amb sofre i sofre modificat.

Ara bé, al observar l'evolució del sofre, tot i semblar molt similar el descens del sofre per al sofre tractat i sense tractar, l'inici del consum de sofre és diferent. Als 3 minuts per al sofre sense tractar i als 10 minuts per al tractat amb polipirrol (figura 4.7.2.2.b).

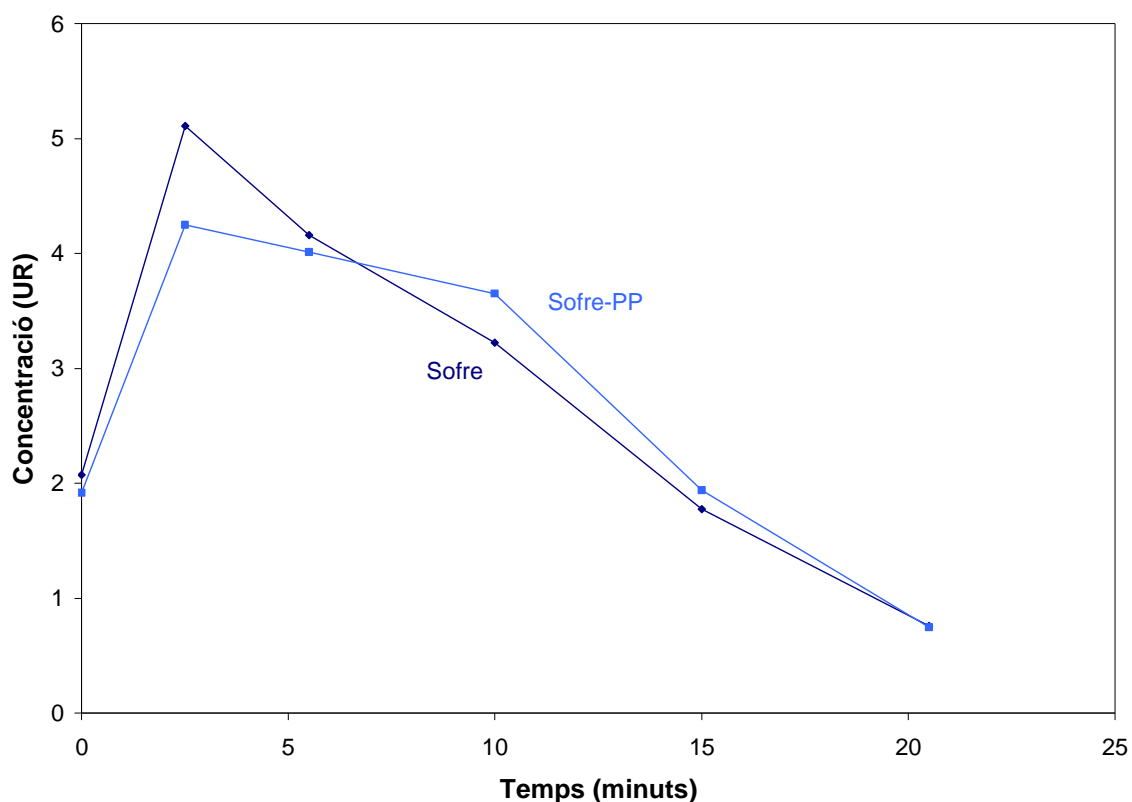


Figura 4.7.2.2.b Seguiment del sofre en el temps per a mesclades amb sofre i sofre modificat.

Aquesta diferència presenta el parell de possibles camins que utilitza el TMTD per aportar sofre a la cadena. D'una banda, a l'igual que el MBTS, introdueix sofre a l'interior de la molècula per tal de facilitar l'entrada del sofre a la cadena. D'altra banda, i sabent-se que el TMTD és un accelerant donant de sofre, aporta el propi sofre contingut a l'accelerant directament a la cadena.

Llavors, el TMTD utilitzarà preferentment la via d'introducció de sofre a la cadena quan aquest es trobi disponible en la mescla, i actuarà com a donant de sofre quan la primera possibilitat es trobi dificultada. Per tant, es realitzarà el seguiment de l'intermedi més abundant del TMTD dels que contenen sofre introduït al seu interior, designat com TMTP.

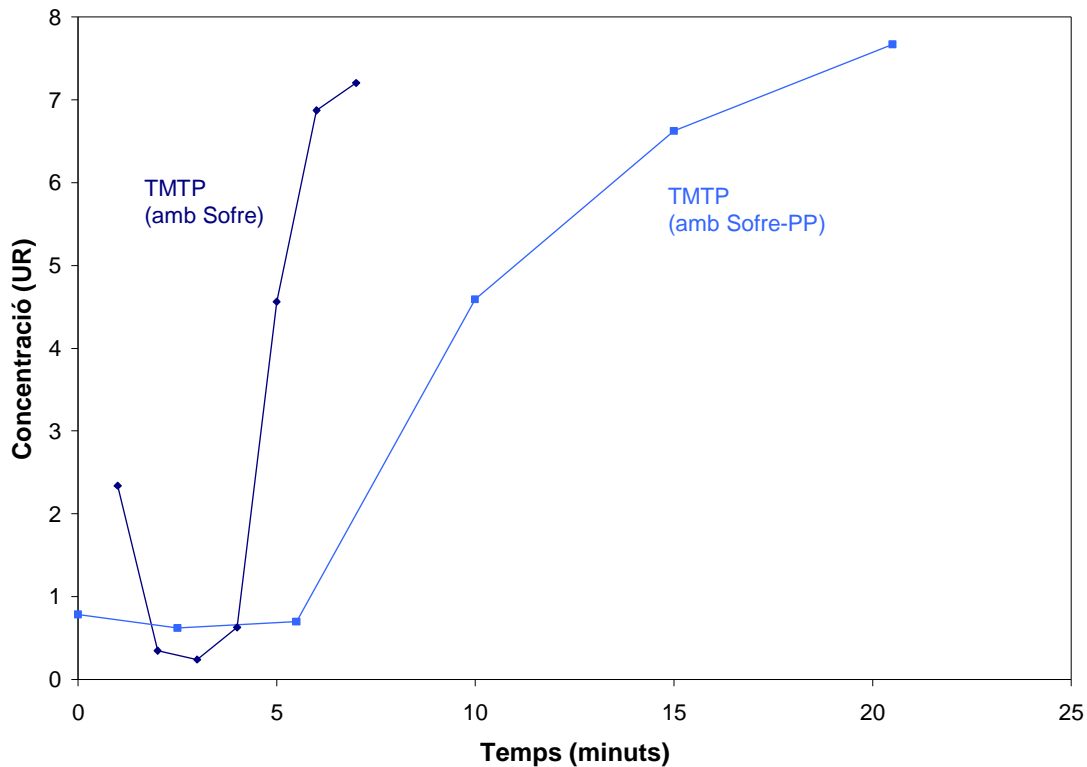


Figura 4.7.2.2.c Seguiment del TMTD en el temps per a mesclades amb sofre i sofre modificat.

Com es presenta a la figura 4.2.12, al utilitzar sofre modificat, sofre-PP, la formació de l'intermedi TMTD es veu retardada. Tal i com s'ha comentat, indica un bloqueig de la via d'introducció del sofre per part del TMTD per inserció de sofre en el sí de l'accelerant. D'aquest resultat, se'n deriva que la protecció del sofre per part del polipirrol és d'aproximadament uns 10 minuts en aquestes condicions i medi d'estudi.

Aquesta diferència mecànica no s'hauria de reflectir de forma important pel que fa a l'scorch time de la vulcanització amb làtex natural, doncs com s'ha comentat, el TMTD al ser un accelerant donant de sofre no requereix de la presència de sofre per iniciar la vulcanització.

Les reometries realitzades utilitzant sofre sense modificar i tractat amb polipirrol (figura 4.7.2.2.d), indiquen que no existeix efecte sobre l'scorch time, així com en la velocitat de reticulació en conjunt. Tanmateix, si s'observa en detall l'etapa de reticulació, aquesta pot dividir-se en dues zones diferenciades. La primera, de pendent inferior, que correspondria a la zona on el TMTD actua de donant de sofre, i la segona, de major pendent, generada pels agents sulfurants actius derivats del TMTD.

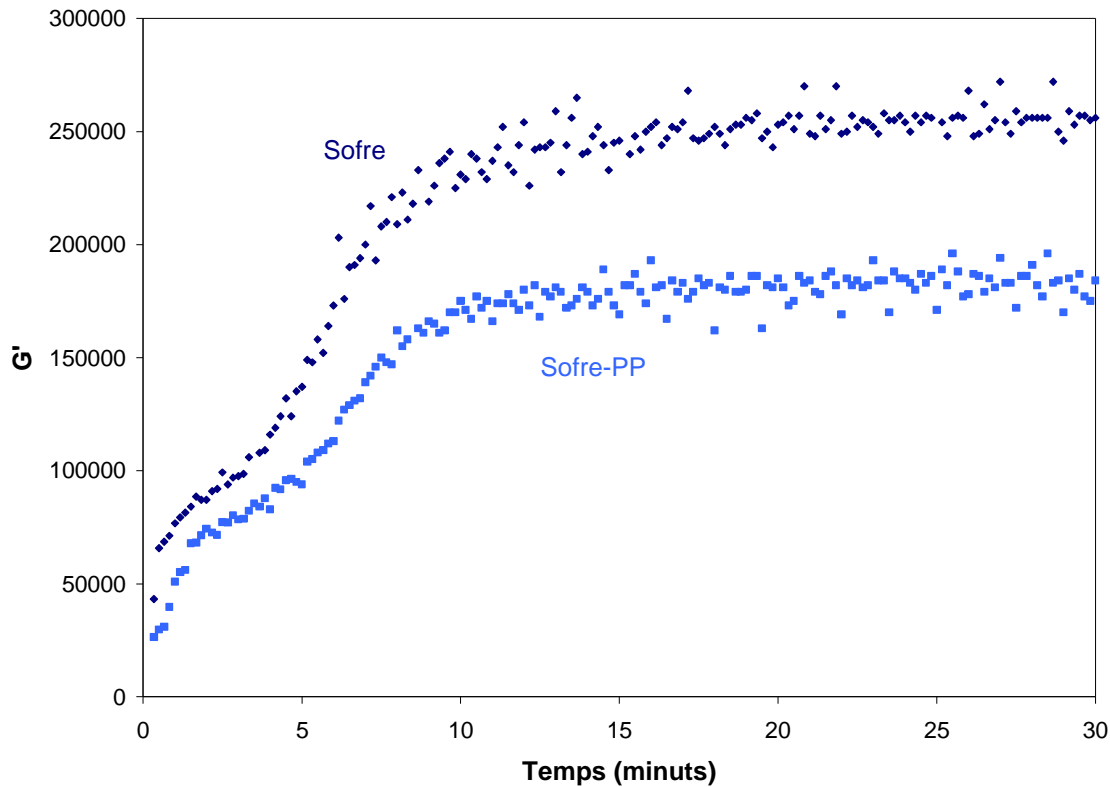


Figura 4.7.2.2.d Corbes reomètriques de formulacions amb sofre modificat amb polipirrol (Sofre-PP) i sense modificar.

4.7.2.3. INFLUÈNCIA DEL TRACTAMENT DEL SOFRE SOBRE L'ACTIVITAT SUPERFICIAL DE LA GOMA VULCANITZADA.

La mesura de l'angle de contacte de diversos dissolvents amb una superfície permet calcular l'activitat superficial d'un sòlid, així com les seves components polar i dispersa, a partir de correlacions conegudes. En aquest estudi s'utilitzarà un aparell de mesura d'angles de contacte OCA 20 de Dataphysics i la correlació de Owens-Wendt-Rabel-Kälble per al càlcul d'energia superficial, que el software del mateix equip realitza (SCA 22).

Per tal d'estudiar l'efecte sobre l'activitat superficial de la goma vulcanitzada del tractament realitzat al sofre s'han realitzat aquestes mesures i càlculs per a dos parells de mostres. D'una banda es comparen dos films de cautxú natural vulcanitzats amb CBS on un conté sofre i l'altre sofre modificat; i d'altra banda dos films com els anteriors però vulcanitzant amb TMTD.

En primer lloc es mesura l'angle de contacte entre la superfície i les gotes dels diferents dissolvents utilitzats, com es pot veure en la figura 4.7.2.3.a.

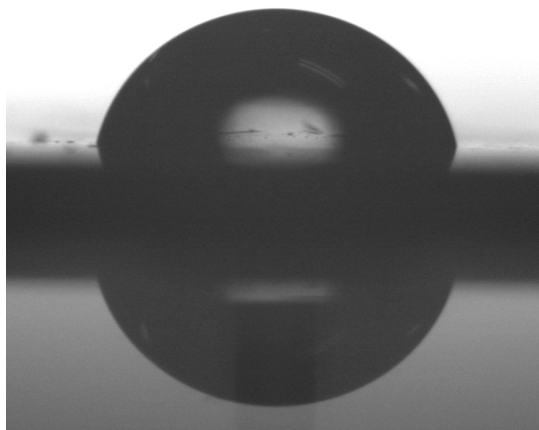


Figura 4.7.2.3.a Gota de dissolvent sobre la superfície del cautxú.

A continuació i mitjançant la correlació escollida, es realitza la regressió als resultats obtinguts d'angle de contacte, com es presenta en la figura 4.7.2.3.b. Aquest exemple correspon a una mostra de cautxú natural vulcanitzat amb CBS i sofre, on s'han utilitzat gotes de dissolvents amb diferent polaritat (aigua, 1,4-dioxà, diclorometà, etilenglicol i glicerina) per mesurar l'angle de contacte.

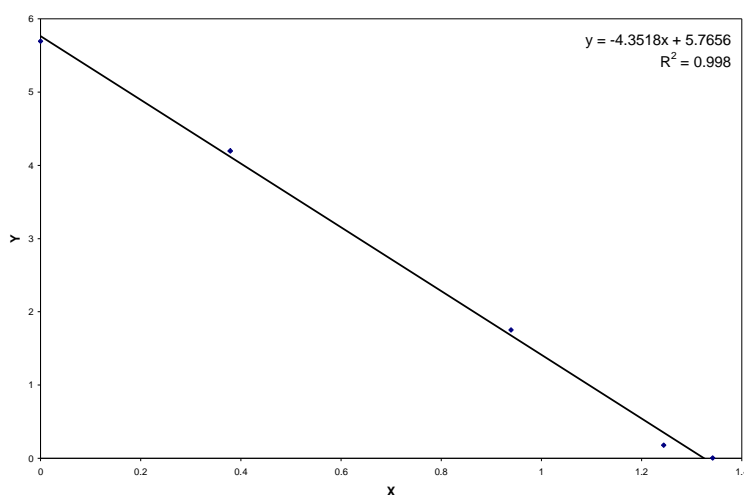


Figura 4.7.2.3.b Correlació obtinguda per a una mostra de cautxú natural vulcanitzada amb CBS i sofre, utilitzant dissolvents de diferent polaritat (aigua, 1,4-dioxà, diclorometà, etilenglicol i glicerina).

Malgrat que les irregularitats de la superfície empitjorin la repetibilitat, aquest mètode permet mesurar sobre superfícies de cautxú.

A partir dels paràmetres obtinguts i utilitzant, com ja s'ha esmentat, la correlació de Owens-Wendt-Rabel-Kälble s'obtenen els següents valors d'energia superficial, component polar i component dispersa (taula 4.7.2.3.a).

Mostra	Comp. polar	Comp. dispersa	Energia superficial
NR – CBS i Sofre	11.78	10.63	22.41
NR – CBS i S-PP	21.13	12.12	33.25
NR – TMTD i Sofre	9.17	15.35	24.52
NR – TMTD i S-PP	12.67	15.32	28

Taula 4.7.2.3.a Resultats d'energia superficial de les mostres estudiades.

Tal i com pot observar-se l'energia superficial augmenta a les mostres que contenen sofre modificat amb polipirrol. Si es desglossa l'energia superficial en component dispersa i polar, no s'observen diferències apreciables a la component dispersa.

Tanmateix, al utilitzar sofre modificat, la component polar augmenta considerablement en ambdós casos. Aquest augment de la component polar no es deu al blooming del sofre, ja que després del mesclat s'ha vulcanitzat sense deixar un temps d'espera. La causa es troba en la dispersió del polipirrol en la mescla, ja que és un polímer polar en relació al poliisoprè.

Resumint, la modificació superficial del sofre mitjançant polimerització amb plasma fred representa una solució al blooming. La pel·lícula de polímer generada al voltant de les pólvores de sofre modifica l'activitat superficial del sofre, però també representa una barrera entre el sofre i el sí de la mescla.

REFERÈNCIES

1. B. Jurkowski, B. Jurkowska, J. Macromol. Sci., Phys., B37(2), 135-142 (1998)
2. D. Wang, Luntai Gongye, 18(10), 612-614 (1998)
3. K. Maeda, T. Kutsuno, JP 87-65644 23 Mar 1987
4. M. Yasumoto, Y. Tomonaga, JP 87-248428 30 Sep 1987
5. S.L. Smolyaninov, A.A. Mukhutdinov, V.N. Zelenova, N.V. Khmara, Kauch. Rezina, (11), 16-18 (1990)
6. E. Koczorowska, B. Jurkowska, B. Jurkowski, J. Appl. Polym. Sci., 69(8), 1531-1536 (1998)
7. A. Schuch, T. Fruh, Elastomery, 2(6), 10-17 (1998)
8. Y. Koga, M. Takechi, A. Kinoshita, JP 92-324979, 9 Nov 1992
9. H. Yang, Y. Feng, G. Cao, Luntai Gongye, 17(8), 470-474 (1997)
10. K. Honma, M. Kunimi, T. Takahashi, JP 85-293508 28 Dec 1985
11. M. Morimoto, S. Iwafune, JP 86-90886 18 Apr 1986
12. N. Yoshida, T. Kurachi, T. Nishimoto, K. Mizutani, JP 84-250705 28 Nov 1984
13. E. Vidal-Escales, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2001)